

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность частичной замены импортируемых огнеупорных глин на местное полиминеральное сырье при производстве химически стойких керамических материалов. Синтезированная химически стойкая керамика может быть рекомендована для изготовления футеровочного материала, предназначенного для эксплуатации в условиях агрессивных сред и высоких температур.

Литература

1. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Базальтовые и гранитоидные породы как компоненты керамических масс для плиток внутренней облицовки стен // Стекло и керамика.- 2012.- № 8.- С. 17-22.

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ОКРАШЕННЫЕ ОКСИДАМИ МЕДИ (II), ХРОМА (III), МАРГАНЦА (IV) И КОБАЛЬТА (II)

Шнигир Е. И., Левицкий И. А., д.т.н., профессор

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время в производстве майоликовых изделий для получения цветных глазурных покрытий нашли широкое применение керамические пигменты. Однако стоимость данных материалов высока и в несколько раз превышает расходы на красящие оксиды. В связи с этим в данном исследовании изучена возможность использования красящих CuO , MnO_2 , CoO , Cr_2O_3 для получения цветных глазурей с сохранением физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

Объектом исследования являются цветные глазури, полученные на основе фритты глушеной глазури Н5, содержащей в качестве глушителей оксиды цинка и циркония [1,2].

Синтез фритт для получения цветных глазурей проводился путем сплавления шихт глазури Н5 и оксидов меди (II), хрома (III), марганца (IV) и кобальта (II). Содержание вышеприведенных оксидов составляло 3, 5 и 7* % (серия 1). Варка фритт проводилась в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при максимальной температуре 1400–1450°C с выдержкой 1–2 ч. Выработка фритт осуществлялась грануляцией в холодную воду.

Исследовались также глазури, приготовленные путем введения указанных выше оксидов во фритту Н5 при помоле в том же количестве (серия 2).

Получение глазурных суспензий осуществлялось путем совместного мокрого помола синтезированных фритт с введением огнеупорной глины Веско–Гранитик и калиевой селитры. Глазурный шликер имел влажность 39–41 %, плотность – 1,45–1,50 г/см³. Полученные суспензии наносились на полуфабрикаты майоликовых изделий, прошедших утильный обжиг, и подвергались политому обжигу при температурах 960–1080 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Более качественными по разливу и яркости цветового тона во всем исследованном температурном интервале обжига были цветные глазури, в которых красящие оксиды Cr_2O_3 , CuO и MnO_2 вводились при варке фритт. Причем покрытия с CuO и MnO_2 отличались высоким блеском для обеих серий составов. Покрытия, окрашенные Cr_2O_3 в обеих сериях имели матовый и полуматовый блеск. Для составов обеих серий, содержащих CoO , качественные покрытия формировались при температуре 1050–1100 °С. При температуре обжига 950–1040 °С они характеризовались вскипанием глазурного слоя.

Рост содержания красящих оксидов в составе глазурей обеих серий приводил к изменению значений температурного коэффициента линейного расширения. Так, введение 3, 5 и 7 % Cr_2O_3 приводило к существенному росту значений ТКЛР: от $57,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для глазури Н5 до $(65,0–74,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Менее существенно повышалось термическое

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас.%

расширение при введении таких же количеств $\text{CuO}:\text{ТКЛР}$ возрастал до $(59,2-61,0) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. MnO_2 наиболее существенно снижал значения ТКЛР и они составляли $(55,2-53,1) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. При введении этих же количеств CoO значения ТКЛР снижались до $(56,7-55,8) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. По влиянию на температуру начала кристаллизации покрытий это же количество оксидов оказывает обратное воздействие.

Значения микротвердости покрытий незначительно возрастали при введении MnO_2 и CoO . Так, этот показатель для исходной фритты составлял 6600 МПа и возрастал до 6670–6950 МПа при введении 3, 5 и 7 % MnO_2 . Для CoO он составил 6570–6780 МПа. Введение CuO и Cr_2O_3 привело к снижению микротвердости. Более существенно микротвердость повысилась для составов серии 2, что может свидетельствовать о сохранении введенных оксидов в глазурном расплаве в кристаллическом состоянии, обеспечивающем более высокие значения микротвердости.

Рентгенофазовым анализом цветных глазурей установлено наличие кристаллических фаз циркона (ZrSiO_4) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз более высокая для покрытий серии 2.

Гигиенические нормативы содержания наиболее опасных веществ в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, регламентируются СанНиП 13-3 РБ 2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» и гигиеническими нормативами «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» ГН 2.3.3.972-00.

Экспериментальные исследования показали, что синтезированные глазурные покрытия обеих серий для всех исследованных составов обладают высокой устойчивостью к миграции бора, алюминия и хрома в модельные среды. Миграция бора в 1%-ный раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и в водной вытяжке не обнаружена. Также не обнаружена миграция алюминия и хрома в водной вытяжке при 80 °С для всех испытуемых покрытий. Большинство цветных покрытий отвечает требованиям по миграции цинка, меди и кобальта в модельные среды. Вместе с тем, допустимым нормам по миграции цинка ко всем исследованным средам, а также кобальта не соответствуют покрытия, содержащие по 7 % Cr_2O_3 и CoO .

Так, миграция цинка в 2%-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl составляет 0,228–0,632 мг/дм³, в 3%-ный растворе молочной кислоты – 0,444–0,642 мг/дм³, в 2%-ный раствор лимонной кислоты – 0,275–0,265 мг/дм³ при содержании CuO в количестве 3 и 5 %. Рост содержания CuO до 7 % приводит к повышению миграции цинка в 2%-ный раствор уксусной кислоты и составило 1,953–5,740 мг/дм³, в 3%-ный раствор молочной кислоты – 5,420–7,533 мг/дм³, в 2 %-ный раствор лимонной кислоты – 1,020–3,830 мг/дм³. Кобальт мигрирует в водную вытяжку при 80 °С при содержании 7 % CoO в покрытиях в количестве 0,216–0,441 мг/дм³. Миграция меди в водной вытяжке всех исследованных покрытий составляет от 0,345 до 0,793 мг/дм³, марганца – 0,015–0,028 мг/дм³, кобальта – 0,019–0,065 мг/дм³.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что при введении красящих оксидов формируются качественные глушеные глазурные покрытия с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств. Разработанные составы глазурных покрытий обеих серий прошли испытания в Минском городском центре гигиены и эпидемиологии, которые показали, что миграция вредных веществ отсутствует у большинства глазурных покрытий. Не соответствуют допустимым нормам по миграции цинка и кобальта покрытия, содержащие по 7 % Cr_2O_3 и CoO , ко всем исследованным средам.

Миграция вредных веществ в модельные среды определяется структурными особенностями алюмоборосиликатной сетки синтезированных стекловидных покрытий,

полученных на основе фритты глушеной глазури, при введении красящих оксидов CuO , CoO , MnO_2 и Cr_2O_3 .

Литература

1. Глушеная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Е. О. Богдан // Стекло и керамика. 2016. – № 6. – С. 27–30.
2. Глушеные глазури с пониженной миграцией вредных веществ при контакте с пищевыми продуктами / Левицкий И. А., Шиманская А. Н. // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2018. – Вып. 14. – С. 34 – 44.

СИНТЕЗ СТЕКОЛ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ВОЛОКНА

Папко Л.Ф., к.т.н., доцент, Пупышев И.Е.

Белорусский государственный технологический университет

Высокопрочные стекловолокна играют важную роль в производстве композиционных материалов, требующих сочетания высоких показателей прочности, модуля упругости и температуры применения. Высокопрочные высокомодульные волокна (тип S) и материалы на их основе используются в аэрокосмической, авиационной, автомобильной промышленности, индустрии спортивных товаров, медицине. Упруго-прочностные характеристики таких волокон более чем на 30% превосходят аналогичные показатели алюмоборосиликатных стеклянных волокон (тип E). Показатели прочности промышленных высокопрочных волокон составляют 4,4–4,7 ГПа, модуля упругости 84–89 ГПа. По прочности стекловолокно типа S сопоставимо с углеродным волокном при гораздо более высокой температуре применения и низкой стоимости [1].

Высокопрочные высокомодульные волокна разработаны на основе системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании компонентов, мас. %: SiO_2 55,0–65,0; Al_2O_3 24,0–27,0; MgO 9,0–16,0. Промышленный состав стекла типа S содержит, мас. %: 65,0 SiO_2 , 25,0 Al_2O_3 и 10 MgO . Стекла для высокопрочных волокон могут быть модифицированы добавками таких компонентов, как V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 [1, 2].

Высокопрочные высокомодульные волокна, полученные на основе тугоплавких высоковязких стекол магнийалюмосиликатной системы, производятся по энергозатратной двухстадийной технологии. Она включает варку стекла и формование заготовок на первой стадии процесса, плавление заготовок и вытягивание волокна на второй стадии. Актуальным является разработка составов стекол для получения высокопрочного волокна по одностадийной технологии, при которой стекломасса подается на формование из стекловаренной печи. Для этого необходима разработка составов стекол, пригодных по технологическим характеристикам для энергоэффективной одностадийной выработки высокопрочного волокна.

Синтез стекол для высокопрочного волокна проводился на основе системы $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где RO – MgO , CaO , BaO , ZnO . Для оценки влияния CaO , BaO , ZnO на технологические свойства тугоплавких стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ проведена последовательная замена MgO на данные компоненты. Содержание компонентов в составе опытных стекол составляет, мас. %: SiO_2 50–60; Al_2O_3 25–30; MgO 0–15; CaO 0–15; BaO 0–15; ZnO 0–15.

Для оценки скорости процессов стекловарения проведена термическая обработка шихты при температуре 1300 °С в течение 1 ч.

При 1300 °С образец шихты базового состава, включающего, мас. %: 60 SiO_2 ; 25 Al_2O_3 ; 15 MgO , представляет собой порошкообразную уплотненную массу, признаков появления жидкой фазы не имеется. Такую же порошкообразную массу представляют собой образцы, в которых MgO заменен на ZnO и BaO в количестве 5–15 мас. %.

Снижение содержания оксида кремния до 55 мас. % при содержании оксида